

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 562 303 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93103192.6

(51) Int. Cl.⁵: B01D 67/00

(22) Anmeldetag: 27.02.93

(30) Priorität: 21.03.92 DE 4209264

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.09.93 Patentblatt 93/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Gesellschaft für
Schwerionenforschung mbH
Planckstrasse 1
D-64291 Darmstadt(DE)

(72) Erfinder: Spohr, Reimar, Dr.
Gläserweg 44
W-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: Tamada, Masao
Watanuki 1233
Takasaki, Gunma-ken 370-12(JP)

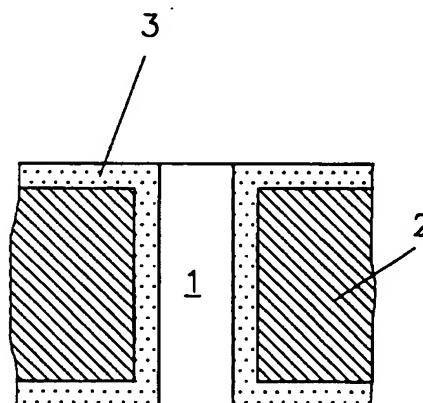
Erfinder: Omichi, Hideki
Watanuki 1233
Takasaki, Gunma-ken 370-12(JP)
Erfinder: Trautmann, Christine
Würzburger Strasse 18
W-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: Vetter, Johann
Martinstrasse 87
W-6100 Darmstadt(DE)
Erfinder: Yoshida, Masaru
Watanuki 1233
Takasaki, Gunma-Ken 370-12(JP)

(74) Vertreter: Rückert, Friedrich, Dr.
Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Stabsabt. Patente und Lizenzen,
Weberstrasse 5
D-76133 Karlsruhe (DE)

(54) Chemisches Ventil.

(57) Chemisches Ventil mit einer porösen Matrix und einer durch ihre Umgebungsbedingungen quellbaren Gelschicht, bei welchem die Matrix eine Mikroporenmembran ist, deren Poren durch Ätzen von Kernspuren schwerer Teilchen, vorzugsweise von schweren Ionen in der Matrix erzeugt sind und die Matrix aus einem Kopolymer aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomertypen besteht, wobei mindestens ein Typ A gute Kernspureigenschaften bezüglich der Bildung von latenten Kernspuren nach einer Bestrahlung mit beschleunigten Teilchen und mindestens ein weiterer Typ B gute Schwelleigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder von den Bedingungen in einer wässrigen Lösung oder durch ein anderes Stimulans aufweist.

Fig. 1



EP 0 562 303 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chemisches Ventil mit einer porösen Matrix sowie einer durch ihre Umgebungsbedingungen stimuliert quellbaren Gelschicht, deren dadurch bedingte Kontraktionen oder Dilatationen die Poren in der Matrix öffnen oder verschließen, sowie ein Verfahren zur Erzeugung eines solchen Ventiles.

Als chemische Ventile bezeichnet man poröse Membranen, deren Porositäts- und Durchlasseigenschaften durch im allgemeinsten Sinn chemische oder auch thermisch-physikalische Prozesse gesteuert werden können. Aus der GB 22 24 668 A ist z.B. ein flüssigkeitsdurchlässiges Filter bekannt, bei welchem eine Gelschicht auf eine durchlässige Matrix aufgebracht ist. Das Filter bleibt dabei immer durchlässig. Es werden auch auf poröse Substrate oder dreidimensionale Netzwerke polymerisierende Materialien aufgebracht, deren Struktur z.B. durch Ändern des pH-Wertes der durchgeleiteten Flüssigkeit veränderbar ist. Ein Ziel solcher Ventile aus selbstregelnden, "intelligenten" Materialien ist z.B. die kontrollierte Abgabe von Medikamenten im Körper. Man kann mit diesen Materialien die Wirkung biologischer Membranen erzielen.

Die bekannten chemischen Ventile weisen jedoch aufgrund ihres Herstellungsprozesses eine sehr breite Porengrößenverteilung und damit eine sehr unregelmäßige Struktur auf, die sich negativ auf die Kontrolle der Sperrfunktion auswirkt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik hat daher die vorliegende Erfindung zur Aufgabe, ein in der Sperrfunktion verbessertes chemisches Ventil mit genauer definierbarer Durchlässigkeit und Porengröße zu schaffen, sowie ein Herstellungsverfahren für ein solches anzugeben.

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die vorliegende Erfindung für das chemische Ventil selbst die Merkmale vor, die im kennzeichnenden Teil des Patentanspruches 1 angegeben sind. Weitere, besonders vorteilhafte Ausbildungen des Ventiles sind erfindungsgemäß in den Merkmalen der Unteransprüche 2 bis 10 zu sehen. Zur Lösung der Aufgabe bezüglich des Herstellungsverfahrens werden nach der Erfindung die Merkmale der Unteransprüche 11 bis 14 vorgeschlagen.

Das erfindungsgemäße Ventil weist nun als besonderen Vorteil Poren mit exakt voraussagbarem, gleichmäßigem Durchmesser in der Matrix auf. Dadurch wird die Sperrfunktion des Ventiles besser definiert, d.h. seine Vorteile bestehen vor allem in einer verbesserten Kontrolle der Membranparameter, dem verbesserten Ansprechen der Membran auf die externen Stimuli, wobei die Steuerung aus dem Arbeitsmedium selbst erfolgen kann.

Einzelheiten des neuen, erfindungsgemäßen chemischen Ventiles und des Verfahrens zu seiner Erzeugung werden im folgenden und anhand zweier schematischer Figuren näher erläutert:

Die Figuren zeigen eine der steuerbaren Poren 1 in einer Folie bzw. Kopolymer- oder Polymer-schicht 2, die eine responsiv quellbare Oberfläche 3 aufweist. Links, in der Fig.1, ist die Pore 1 in ihrem Ausgangszustand mit einer sich inseitig erstreckenden Gelschicht 3 und rechts, in der Fig.2, durch ein Stimulans angeregt im gequollenen Zustand dargestellt. Dieses Aufquellen kann bis zum vollständigen Verschließen der Pore 1 erfolgen. Die Erzeugung der Schicht 3 erfolgt auf verschiedene, später näher beschriebene Weise.

In der weiteren Beschreibung werden nun die folgenden Begriffe bzw. Bezeichnungen verwendet: Unter einem Monomer werden das Ausgangsmaterial bzw. die Moleküle oder -gruppen für Polymerisationsprozesse verstanden, die Moleküle liegen gewöhnlich in flüssiger Form oder als Gas vor. Polymere sind polymerisierte Monomere aus einem Monomer. Unter Kopolymeren sind Stoffe zu verstehen, die aus mehreren gemischten oder geschichteten Monomeren polymerisiert sind.

Ausgangsmaterial für die Folie 2 ist ein schichtförmiges Kopolymer aus zwei oder mehreren Monomertypen mit verschiedenen Eigenschaften, wie z.B. Polycarbonat, Polyethylen-Terephthalat oder ein Polyimid wie Kapton (Handelsmarke DuPont). Ein Monomertyp A davon sollte gute Kernspureigenschaften bezüglich der Bildung von latenten Kernspuren nach einer Bestrahlung mit vorzugsweise schweren Ionen aufweisen, d.h. bei einer entsprechenden Bestrahlung identifizierbare Kernspuren erzeugen. Ein weiterer Monomertyp B sollte gute Schwelleigenschaften bei Anregung durch ein Stimulans aufweisen, wobei als solches z.B. die Temperatur, der pH-Wert einer wässrigen Lösung oder eine andere chemische oder physikalische Größe in Frage kommen.

Als Beispiel für ein temperaturabhängiges Material (Monomer A) wird ein Kopolymerfilm aus Diethyleneglykol-bis-allylcarbonate als Material mit besonders guten Kernspureigenschaften genannt. Als gut geeignetes Hydrogel, d.h. als Material mit besonders guten Schwelleigenschaften in wässriger Lösung (Monomer B) wird ein aminosäurehaltiges Monomer wie z.B. Methacryloyl-L-alaninmethylester genannt. Die Monomere A und B können nun mehr oder weniger homogen gemischt, oder schichtweise zusammengefügt sein. Günstig ist in diesem Fall eine Schicht des Polymeres A, die wahlweise von verschiedenen Seiten her mit dem Typ B beschichtet sein kann. Bei der Mischung hat sich ein Mischungsverhältnis von A zu B wie 80:20 als besonders vorteilhaft herausgestellt.

Wie bereits erwähnt besitzt das chemische Ventil eine poröse Matrix 2 sowie eine durch ihre beeinflussbaren Umgebungsbedingungen stimuliert quellbare Gelschicht 3, deren Kontraktionen die Poren 1 in der Matrix 2 gesteuert öffnen oder

verschließen. Ein ganz wesentlicher Punkt ist nun, daß die Matrix 2 eine Mikroporenmembran mit einer oder mehreren, auf vorbestimmten Durchmesser als Mikroporen 1 aufgeätzten und durch die Matrix 2 durchgehenden parallelen Kernspuren vorzugsweise schwerer Ionen ist. Sie besteht aus einem Kopolymer, gebildet aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomertypen, wobei, wie bereits oben angeführt, mindestens ein Typ A gute Kernspureigenschaften bezüglich der Bildung von latenten Kernspuren nach einer Bestrahlung mit beschleunigten Teilchen und mindestens ein weiterer Typ B gute Schwelleigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder von den Bedingungen in einer wässrigen Lösung oder durch ein anderes Stimulans aufweist.

Eine erste Ausführung des chemischen Ventiles besteht nun darin, daß die einzelnen Monomertypen A und B der Matrix 2 miteinander homogen gemischt sind und eine zweite darin, daß einzelne Polymere aus den Typen A und B schichtweise übereinander aufgebracht oder angeordnet sind. Bei dieser zweiten Ausführung wird der Typ B erst nach der Bestrahlung und Aufätzung des Polymeres A in der Monomerphase an dieses angeheftet oder aufpolymerisiert. Die Mikroporen der aufgeätzten Kernspuren gehen somit nur durch das Polymer A hindurch und werden erst später mit dem Monomer B "ausgekleidet". Bei beiden Ausführungen können zusätzlich noch auf oder in der Außenfläche des Polymeres B weitere, chemisch oder thermisch stimulierbare Gruppen von Molekülen angeheftet sein.

Beispiel für die Herstellung eines chemischen Ventiles nach der ersten Ausführung:

Der Polymerfilm des aus den Monomeren A und B gemischten, flüssigen Materials wird durch Polymerisation in einer Form unter Verwendung von ca. 3% Benzoyl Peroxide als Katalysator hergestellt. Die gewählte Mischung von Monomer A und B, einschließlich des Katalysators wird in die Form eingegossen. Die Form besteht aus zwei durch einen 100µm dicken Abstandhalter aus Polyethylene Terephthalate getrennten Glasplatten. Nach 24h Polymerisation bei einer Temperatur von 75°C werden die Glasplatten vom polymerisierten Film getrennt. Bei der Polymerisation werden Kohlenstoff-Doppelbindungen in Einfachbindungen aufgespalten. Dadurch wird ein dreidimensionales Netzwerk von miteinander verknüpften Polymerketten gebildet.

In der, z.B. auf die beschriebene Art hergestellten Folie 2 werden zur Erzeugung der Poren 1 zunächst durchgehende Ionenspuren wie üblich hergestellt. Dazu wird die Folie 2 bzw. das schichtförmige Polymer des vorstehenden Beispiels mit

Xenon-Ionen von 13.0 MeV pro Nukleon spezifischer Energie durchstrahlt. Die Anzahl der Ionen pro cm² richtet sich nach den gewünschten Durchlaßeigenschaften der steuerbaren Membran bzw. des chemischen Ventiles. Dabei läßt sich die Trefferzahl zwischen einem Teilchen pro Werkstück bis zu ca. 10¹² Ionen pro cm² einstellen. Dementsprechend kann später im Ätzprozeß die Porengröße zwischen ca. 0.01 µm und ca. 100µm eingestellt werden. Im allgemeinen liegt die nominelle Porosität der Membran zwischen 1% und 50%, wobei diese nominelle Porosität = Teilchenzahl pro cm² mal Querschnittsfläche eines Loches ist.

Anschließend wird die Folie 2 in konzentrierter Natronlage auf den gewünschten Ausgangsdurchmesser der Poren 1 aufgeätzt (zwischen 0.01µm und ca 100µm). Danach wird eine quellbare Gelschicht 3 der gewünschten Dicke durch Hydrolyse in einem wässrigen Ätzmedium bei geringer Konzentration und/oder geringen Temperatur des Ätzmediums auf der gesamten Oberfläche der Folie 2 und in den Poren 1 an deren Wänden erzeugt.

Der Chemismus der Gelbildung durch Behandlung eines beliebigen Polymeres mit z.B. schwacher Natronlauge ist dabei wie folgt:

Polymere bestehen im allgemeinen aus kristallinen und amorphen Bereichen. Die Polymerketten schließen sich in den kristallinen Bereichen eng an die Nachbarketten an. Dadurch ist in diesen kristallinen Bereichen die Materialdichte erhöht und die Diffusion behindert. In den amorphen "glasartigen" Bereichen steht dagegen relativ viel freies Volumen für Diffusionsvorgänge zur Verfügung. Wasser und die hydratisierten Ionen der Natronlauge (Na⁺ und OH⁻) können in diese amorphen Bereiche eindringen und die Polymerketten schrittweise zerkleinern. Die Anlagerung von Wassermolekülen an die elektrisch geladenen Gruppen der chemisch geätzten Polymerketten entspricht einem makroskopisch beobachtbaren Quellvorgang (Gelbildung). Bei ausreichender Einwirkungsdauer des Ätzmediums entstehen kleine Bruchstücke des Polymeres, die in Lösung gehen können (Solbildung).

Durch die beschriebene Hydrolisierung wird die Schicht 3 wasseraufnahmefähig gemacht. Die Schicht 3 besteht somit aus Polymerketten, die von Wasser durchsetzt sind, wobei die Kettenlänge kontinuierlich von der Matrix zu ihrer Oberfläche hin abnimmt. Die Dicke der Gelschicht 3 wird dabei auf den Durchmesser der Poren 1 derart abgestimmt, daß ein optimales Regelverhalten der Folie 2 als chemisches Ventil zustandekommt. Es ermöglicht z.B. eine dünne Gelschicht 3 ein ganz allmähliches Schließen der Poren 1 bei anfänglich großem Strömungsleitwert. Oder andererseits ermöglicht eine dicke Gelschicht 3 bei anfänglich niederem Strömungsleitwert ein sehr schnelles Verschließen des chemischen Ventiles als Funktion

der Temperatur bzw. eines anderen externen Parameters wie der Konzentration von chemischen Stoffen oder dem pH-Wert. Bei dem eingangs genannten Beispiel quillt ein 100µm dicker Film in Wasser bei 0°C und schrumpft mit wachsender Temperatur zunehmend bis fast zur vollständigen Verdrängung des aufgenommenen Wassers aus der Polymermatrix bei ca. 60°C. Der Prozeß ist umkehrbar, wobei die Quellbarkeit mit zunehmenden Gehalt des Monomers B wächst. Die Gelschicht 3 bezieht somit ihre Eigenschaften vom Ausgangspolymer, von der Ätzbehandlung und von den Umgebungsbedingungen ihres Einsatzortes her.

Die Herstellung eines Polymerfilms nach der zweiten Ausführung, der aus mehreren Polymeren geschichtet oder zusammengesetzt ist, erfolgt auf ähnlichen Weise, jedoch in einer etwas anderen Reihenfolge:

Aus dem Polymer A allein wird zunächst eine Matrix 2 durch Bestrahlen und Ätzen, so wie bei der ersten Ausführung im vorstehenden beschrieben, erzeugt. Die Matrix 2 weist danach durchgehende Mikrolöcher 1 auf, die somit nur durch das Polymer A hindurchgehen. Anschließend wird die Matrix 2 in flüssiges oder gasförmiges Monomer B getaucht und zur Polymerisation von Monomer B auf der Matrix ionisierender Strahlung, wie z.B. UV-Licht, Elektronenstrahlung oder auch Gamma-Strahlen ausgesetzt. Die Dicke der Schicht wird im wesentlichen durch die Monomerkonzentration sowie durch weitere Parameter der Bestrahlung und die Temperatur bestimmt. Auf diese Weise erhält man eine Schicht, die entweder bereits selbst schon ausreichend responsiv ist, oder deren Responsivität durch weiters Hydrolisieren und/oder Anheften weiterer chemischer Gruppen bzw. Moleküle gesteigert oder allgemein optimiert werden kann. Responsivität bedeutet in diesen Zusammenhang die Fähigkeit, eine Schicht oder ein Material durch äußere Stimuli angeregt quellen oder schrumpfen zu lassen. Das letztgenannte Anheften zu diesem Zweck kann natürlich auch zusätzlich bei der weiter vorne beschriebenen ersten Ausführung des chemischen Ventiles erfolgen.

Generell kann als Ausgangsmaterial zur Herstellung eines chemischen Ventiles nach der Erfindung neben den eingangs genannten Beispielen jedes beliebige teilchenspurempfindliche Polymer oder Kopolymer eingesetzt werden, vorzugsweise die organischen Polymere wie z.B. Polycarbonate, Polyethylene-Terephthalate oder Polyimide.

Bezugszeichenliste:

- 1 Mikropore
- 2 Polymerfolie
- 3 Gelschicht

Patentansprüche

1. Chemisches Ventil mit einer porösen Matrix sowie einer durch ihre Umgebungsbedingungen stimuliert quellbaren Gelschicht, deren dadurch bedingte Kontraktionen oder Dilatationen die Poren in der Matrix öffnen oder verschließen, gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
 - a) die Matrix ist eine Mikroporenmembran mit einer oder mehreren, auf vorbestimmten Durchmesser aufgeätzten und durch die Matrix durchgehenden parallelen Kernspuren und besteht
 - b) aus einem Kopolymer aus zwei oder mehreren verschiedenen Monomertypen, wobei
 - c) mindestens ein Typ A gute Kernspureigenschaften bezüglich der Bildung von latenten Kernspuren nach einer Bestrahlung mit beschleunigten Teilchen und mindestens ein weiterer Typ B gute Schwelleneigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur und/oder von den Bedingungen in einer wässrigen Lösung oder durch ein anderes Stimulans aufweist.
2. Chemisches Ventil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die einzelnen Monomertypen A und B in der Matrix miteinander gemischt sind.
3. Chemisches Ventil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Polymere aus den Typen A und B schichtweise übereinander aufgebracht sind.
4. Chemisches Ventil nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Typ B erst nach der Bestrahlung und Aufätzung des Polymeres A in der Monomerphase an dieses angeheftet oder aufpolymerisiert ist und die Mikroporen der aufgeätzten Kernspuren somit nur durch das Polymer A hindurchgehen.
5. Chemisches Ventil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer A Diethyleneglykol-bis-allylcarbonate ist.
6. Chemisches Ventil nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer B aminosäurehaltig ist.
7. Chemisches Ventil nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomer B Methacryloyl-L-alaninemethylester ist.

8. Chemisches Ventil nach den Ansprüchen 2, 5, 6 oder 7 dadurch gekennzeichnet, daß die Monomere A und B im Verhältnis 80:20 gemischt sind. 5
9. Chemisches Ventil nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer B die Mikroporen des Polymeres A auskleidet.
10. Chemisches Ventil nach einem der Ansprüche 3,4, oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß auf oder in der Außenfläche des Polymers B weitere, chemisch oder thermisch stimulierbare Gruppen von Molekülen angeheftet sind 10
15
11. Verfahren zur Erzeugung eines chemischen Ventiles nach Anspruch 1 oder 2 mit den folgenden Verfahrensschritten:
- a) Bestrahlen eines schichtförmigen Kopolymers aus den gemischten Monomeren nach Anspruch 2 mit energiereichen Ionen und Erzeugen von durch das Kopolymer durchgehenden Kernspuren, 20
 - b) Ätzen des Kopolymers bis zur Erzeugung von durchgehenden Poren des gewünschten Durchmessers, 25
 - c) kurzzeitiges Hydrolisieren des Kopolymers in einem wässrigen Ätzmedium geringer Konzentration und/oder geringer Temperaturänderung mit Erzeugen einer quellbaren Gelschicht auf dem Kopolymer und/oder in den Poren 30
12. Verfahren zur Erzeugung eines chemischen Ventiles nach Anspruch 1, 3, 4 oder 9 mit den folgenden Verfahrensschritten: 35
- a) Bestrahlen eines schichtförmigen Polymeres A mit den besonderen Kernspureigenschaften nach Anspruch 1,c mit energiereichen Ionen und Erzeugen von den durch das Polymer durchgehenden Kernspuren, 40
 - b) Ätzen des Polymeres bis zur Erzeugung von durchgehenden Poren des gewünschten Durchmessers,
 - c) Aufbringen des Types B mit den besonderen Quelleigenschaften nach Anspruch 1,c auf das schichtförmige Polymer A. 45
13. Verfahren nach Anspruch 12 mit dem weiteren Verfahrensschritt: 50
- d) Hydrolisieren des aufgeschichteten Kopolymers aus A und B in einem wässrigen Ätzmedium geringer Konzentration und/oder geringer Temperatur mit Erzeugen einer quellbaren Gelschicht auf dem Kopolymer und/oder in den Poren 55
14. Verfahren nach Anspruch 11 oder 13, gekennzeichnet durch den weiteren Verfahrensschritt:
e) Anheften von weiteren chemisch oder thermisch stimulierbaren Molekülgruppen an die im Schritt d) erzeugte Hydrolyseschicht.

Fig. 1

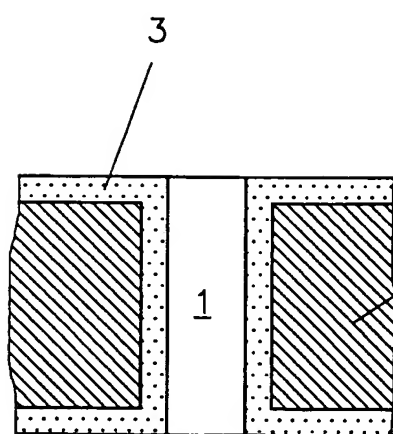


Fig. 2

